

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ СЕЛЕНА В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ НА СТАДИИ ПИРОЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВОГО ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА

А.А.Пупышев, С.А.Обогрелова

Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ), физико-технический факультет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 18 мая 2001 г.

Методом термодинамического моделирования с использованием квазиравновесной зонной модели термохимических процессов в графитовой печи изучено термохимическое поведение селена на стадии пиролиза при воздействии никелевого химического модификатора (метод электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии). Теоретически показано, что образование селенатов и селенидов никеля, а также разбавленных конденсированных растворов на основе оксида никеля и металлического никеля может термически стабилизировать селен на стадии пиролиза в графитовой печи. Эффективность термостабилизации селена возрастает с ростом молярного соотношения никель/селен. Основной вклад в термостабилизацию селена вносит образование селената никеля и разбавленного конденсированного раствора на основе металлического никеля. Наиболее перспективным для термостабилизации селена является использование в качестве химического модификатора элементарного никеля, предварительно восстановленного из его солей. Получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических результатов. Подтверждена правильность предложенной ранее термодинамической модели.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектрометрии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 215 печатных работ.

Обогрелова Светлана Александровна, аспирант кафедры «Физико-химические методы анализа» УГТУ.

Область научных интересов: термохимические процессы в пламенных и электротермических атомизаторах.

Автор 6 опубликованных работ.

1. Введение

При определении селена методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии в качестве химического модификатора достаточно часто используют соединения никеля. Это обеспечивает повышение чувствительности определения селена в разнообразных продуктах [1-4], улучшение воспроизводимости результатов анализа и спрямление градуировочных графиков [4], устранение влияния ряда матричных

компонентов [5, 6], снижение фонового поглощения [6]. К преимуществам никелевого модификатора относят также то, что в его присутствии не происходит коагуляции крови (трудный для анализа, но часто контролируемый объект), как в случае палладиевого модификатора [7].

Основным положительным эффектом воздействия никелевого модификатора на определение селена считается улучшение термической стабильности (термостабильности) селена в графит-

товой печи. Сводка некоторых опубликованных характерных данных по действию никелевого модификатора на температуру стадии пиролиза

приведена в табл. 1. Данные сгруппированы нами по химической форме применяемого никелевого модификатора и году опубликования работы.

Таблица 1

Экспериментальные температуры стадии пиролиза селена в отсутствие и при использовании никелевого модификатора

Литература	Матрица пробы	Химический модификатор	Температура стадии пиролиза, °C	
			Без модификатора	С модификатором
[8]	-	Нет	200	-
[9]	-	Нет	300	-
[10]	Цельная кровь	Нет	200	-
[11]	Нет	Нет	160	-
[12]	-	Ni ⁰	200	1200-1300
[5]	Неорганические пробы	Ni ⁰ + C	-	< 2000
[13]	-	Ni(NO ₃) ₂	-	1200
[14]	-	Ni(NO ₃) ₂	400	1200
[1]	Витамины	Ni(NO ₃) ₂	-	850
[15]	Бутилацетатный экстракт с 2,3-диаминонафталином	Ni(NO ₃) ₂	400	900
[16]	-	Ni(NO ₃) ₂	-	1450
[17]	Медь	Ni(NO ₃) ₂	-	1000
[18]	Кровь	Ni(NO ₃) ₂	-	1000
[19]	-	Ni(NO ₃) ₂	300	1200
[2]	Na ₂ SO ₄	Ni(NO ₃) ₂	-	800
[2]	-	Ni(NO ₃) ₂	-	700-900
[20]	Урина, кровь	Ni(NO ₃) ₂	-	1200
[21]	Сыворотка крови	Ni(NO ₃) ₂	-	300-1200
[22]	Кровь лошадей	Ni(NO ₃) ₂	-	500-800
[23]	Гексен-1	Ni(NO ₃) ₂	200-300	1000-1200
[24]	-	Ni(NO ₃) ₂	-	800-1200
[25]	Цельная кровь	Ni(NO ₃) ₂	-	1200
[12]	-	Ni(NO ₃) ₂	200	1100-1300
[26]	Вода	Ni(NO ₃) ₂	-	1200
[12]	-	NiCl ₂	200	1100-1200, но потери, при 500
[3]	Неорганические и органические соединения	Соль никеля	-	500
[27]	Биологические ткани	Соли никеля	-	1100-1200
[28]	Сплавы никеля	Матрица пробы	-	900
[7]	Кровь, урина	Ni(NO ₃) ₂ + HNO ₃	-	1200
[6]	Морская вода	Ni(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃	500-600	1200-1300
[29]	Чистая и морская вода	Ni(NO ₃) ₂ + Ca(NO ₃) ₂	-	1500
[30]	Плазма крови	Ni(NO ₃) ₂ + MgNO ₃	-	1000

Примечание: прочерк – данные отсутствуют, Ni⁰ – предварительно восстановленный никель.

Без химической модификации потери Se (IV) из графитовой печи начинаются при температурах

выше 120 - 170 °C [31]. Из табл. 1 видно, что селен имеет очень низкую температуру стадии пироли-

за - 120-400 °С. В случае введения никелевого модификатора достигается значительная термостабилизация селена как в чистых водных растворах, так и в сложных матрицах – до 800-1200 °С.

В большинстве случаев для обеспечения термической стабильности селена до высоких температур стадии пиролиза используют нитрат никеля, вводимый в значительном избытке по отношению к селену (молярное соотношение 10^3 - $10^5/1$). Отмечается [32], что термическая стабильность селена в присутствии никеля зависит от степени окисления селена.

Хлорид никеля также можно использовать в качестве химического модификатора, но он менее эффективен, чем нитрат никеля [12]. Действие хлорида никеля по отношению к термостабилизации селена можно разделить на две стадии. На первой стадии выше 500 °С наблюдаются потери селена, что авторы связывают с частичным гидролизом хлорида никеля, выделением HCl и неполными потерями селена в виде хлоридов. Выше 600 °С гидролиз хлорида никеля происходит полностью. Образующийся при гидролизе оксид никеля, по мнению авторов [12], при дальнейшем нагреве термостабилизирует оставшийся селен до температур 1100-1200 °С.

Для определения селена в сложных для анализа матрицах используют смеси нитрата никеля с азотной кислотой, азотнокислым аммонием, нитратом магния или нитратом кальция (табл. 1). В последнем случае была достигнута очень высокая температура стадии пиролиза – 1500 °С [29].

Никелевый матричный модификатор восстанавливается до элементарной формы на начальной фазе стадии пиролиза при температуре много ниже 1000 °С [33]. Поэтому в последние годы, по аналогии с палладиевым модификатором, часто используемым в предварительно восстановленном виде, рассмотрена возможность применения подобной формы никеля [12, 32]. В этом случае в графитовую печь первоначально вводят нитрат никеля и термически восстанавливают его при температуре 900 °С. Затем в печь дозируют анализируемый раствор, содержащий селен, и определение ведут по традиционной температурно-временной программе атомизации селена в присутствии химического модификатора. При подобном способе введения никелевого модификатора достигается высокая температура стадии пиролиза для селена 1200-1300 °С [12].

По данным [32] использование предварительно восстановленного никеля не приносит улучшения в уровне интегральной абсорбции селена.

Но в работе [12] в таких условиях наблюдали некоторый выигрыш в чувствительности определения, по сравнению со случаем совместного пиролиза селена с нитратом никеля. Однако для достижения подобного эффекта требуется введение почти в два раза большего количества никеля (массовое соотношение $Ni/Se = 5 \cdot 10^3$), чем при совместном пиролизе аналита с нитратом никеля. По мнению авторов [32] термическое восстановление преобразует нитрат никеля в некоторые соединения, вероятно NiO/Ni, которые являются более эффективными химическими модификаторами, чем сам нитрат никеля.

При предварительном термическом восстановлении хлорида никеля эффективность действия получающего химического модификатора одинакова с наблюдаемой при восстановлении нитрата никеля [12]. Авторы [12] на основании экспериментальных данных приходят к заключению, что термическое восстановление нитрата и хлорида никеля перед проведением стадии пиролиза для селена позволяет получать более эффективный модификатор, обеспечивающий термостабилизацию селена до 1200-1300 °С (табл. 1) и повышение чувствительности определений.

Необходимо отметить также работу [5], где авторы для определения селена в неорганических объектах анализа вносили в печь смесь порошков металлического никеля и графита (3 : 2), а затем дозировали пробу. Такой прием предотвращал, по данным авторов, потери селена ниже 2000 °С.

Протекание на поверхности печи реакций никеля с селеном допускается в [5]. В качестве одного из механизмов действия никелевого модификатора предполагается образование стабильных малолетучих селенидов никеля [13, 28]. По мнению авторов [14] к образованию селенидов никеля может приводить восстановление селена-та углеродом печи.

Масс-спектрометрические измерения в вакууме показали, что без никеля наблюдаются низкотемпературные (при 155 °С) потери селена в виде SeO_2 , десорбируемого, по мнению авторов, с поверхности графита. В присутствии никеля происходит удерживание SeO_2 до 580 °С [18]. При этом не было обнаружено доказательств образования селенида никеля. Дальнейшие исследования этих авторов [34] привели к обнаружению потерь селена в виде $SeNi$, а также десорбируемых при 930 °С SeO_2 , SeO и Se_2 . Одновременные масс-спектрометрические и атомно-абсорбционные измерения при атмосферном давлении и в вакууме, выполненные в [35], показали для ра-

створа H_2SeO_3 потери оксидов селена, Se_2 при 130 °C и 230 °C, соответственно, и появление атомов Se до 730 °C, что обусловлено, по мнению авторов, разложением конденсированного карбида SeC_2 , образованного при взаимодействии восстановленного селена с графитом печи. В присутствии никелевого модификатора (для исследований использовали соотношение $\text{Ni/Se} = 4/1$) потери молекулярных форм селена не наблюдаются, а атомарный Se обнаруживается выше 1230 °C. Действие модификатора автор [35] связывает с образованием на поверхности графитовой печи конденсированного SeNi и предотвращением возникновения SeC_2 .

Таким образом, согласно многочисленным литературным данным, соли никеля и никель в восстановленной форме успешно используются в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии для термостабилизации селена на стадии пиролиза. Это объясняется, в основном, образованием устойчивых конденсированных селенидов никеля на поверхности графитовой печи. Однако конкретный механизм действия никелевого модификатора пока неизвестен, что не позволяет надежно объяснять наблюдаемые явления и прогнозировать его применимость в различных аналитических задачах.

Целью данной работы является изучение возможности количественного описания механизма действия химических модификаторов на основе различных соединений никеля на стадии пиролиза в графитовой печи с учетом возможности образования устойчивых индивидуальных химических соединений и разбавленных ограниченных конденсированных растворов между химическим модификатором и селеном.

2. Методика термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование термохимических процессов, происходящих в реальной многокомпонентной высокотемпературной гетерогенной системе, обычно проводят путем анализа поведения модельной системы на основе расчета ее полного равновесного состава [36]. Расчет осуществляют путем минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии модельной термодинамической системы при учете большинства возможных в равновесии индивидуальных веществ.

Графитовая печь, используемая в качестве атомизатора, является неравновесной и нестационарной термодинамической системой [37, 38]. Для равновесного термодинамического модели-

рования термохимических процессов в графитовой печи предложен прием разбиения всей сложной системы на последовательные квазиравновесные термодинамические подсистемы, соответствующие основным стадиям термического преобразования компонентов пробы в конденсированной и газовой фазе [37, 39].

В частности, в графитовой печи можно выделить подсистему остатка пробы на поверхности печи на стадиях пиролиза и атомизации. Эту подсистему, в свою очередь, необходимо разбивать на две зоны: **А** – не контактирующую и **Б** – контактирующую с углеродом атомизатора. Термохимические процессы в каждой из этих зон рассматриваются индивидуально в строгой последовательности термохимических преобразований модельной термодинамической подсистемы: значимый переход при какой-то температуре в газовую фазу любого компонента подсистемы, ранее пребывавшего в конденсированном состоянии, требует изменения исходного состава модельной системы для расчета при последующих более высоких температурах. Этот прием учитывает уход газообразных продуктов в реальном полукрытом электротермическом атомизаторе, каким является графитовая печь [37, 39].

Исходные соотношения компонентов рассматриваемой термодинамической подсистемы определяемый элемент – модификатор – материал электротермического атомизатора – защитная атмосфера и выделяемых в атомизаторе зон были обоснованы в работе [37, 40]. Для термодинамического моделирования с учетом образования разбавленных конденсированных растворов приняты следующие основные допущения [40]: селен равномерно распределен в слое пробы с химическим модификатором; модификатор образует с определяемым элементом на стадии пиролиза идеальные разбавленные ограниченные конденсированные (твердые и жидкие) растворы и индивидуальные химические соединения; при переходе твердого раствора в жидкий не учитывается возможность образования кристаллов отдельных компонентов в жидкости; расслаивание компонентов раствора в жидком виде не наблюдается; химизм образования основных компонентов раствора может быть описан реакциями, полученными при моделировании состава конденсированных фаз без учета образования раствора; зависимость скорости потери определяемого элемента от его концентрации в химическом модификаторе пропорциональна равновесному давлению паров данного элемента над смесью.

Очень важным [37, 40] является правильное задание качественного и количественного состава исходной термодинамической подсистемы, а также наиболее полный учет в расчетах потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ. Для выполнения этих требований проанализируем поведение основных соединений селена и никеля в условиях графитовой печи на стадии сушки и в начальной фазе стадии пиролиза.

3. Оценка термохимического поведения селена и никеля

3.1. Селен

Подробное рассмотрение термохимического поведения селена в работе [40] показало, что на ранней фазе стадии пиролиза селен должен присутствовать в виде конденсированного (верхний индекс «с») оксида SeO_2^c , при контакте с углеродом – восстанавливаться до элементарного селена Se^c . Основные возможные потери селена в газовую фазу графитовой печи могут происходить в виде SeO_2 и SeO , H_2Se , Se и кластеров состава от Se_2 до Se_8 . Кроме того, возможно образование соединений селена с углеродом CSe , CSe_2 и CSe_2^c [41]. Возникновение разлагающихся при более высокой температуре стадии пиролиза промежуточных конденсированных соединений селена с углеродом предполагается в работе [15]. Полные термодинамические функции CSe_2^c приведены в [42], а газообразных селенидов углерода в [43].

При совместном нагревании SeO_2^c с NiO^c возможно образование селенита никеля NiSeO_3^c . Полные термодинамические функции этого соединения описаны в [44, 45]. Металлический никель реагирует с элементарным селеном, образуя разнообразные селениды, полные термодинамические функции которых также известны: $\text{NiSe}_{1,05}^c$, $\text{NiSe}_{1,14}^c$, $\text{NiSe}_{1,25}^c$, NiSe_2^c [42, 44, 45], $\text{NiSe}_{1,43}^c$ [42]. В [23, 46] упоминается также существование селенидов NiSe^c , Ni_3Se_2^c , Ni_6Se_5^c и $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{20}^c$, однако термодинамические функции этих соединений в литературе отсутствуют.

3.2. Никель

Известно, что нитрат никеля, обычно существующий в виде кристаллогидрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^c$, при нагреве частично дегидратируется и выше 150 °C разлагается с образованием гидроксосолей переменного состава [46], выше 200-250 °C – до $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2^c$. Дальнейшее нагревание нитрита никеля до 300-350 °C приводит к образованию оксида NiO^c [46, 47]. В литературе описаны также оксиды NiO_2^c , Ni_2O_3^c и Ni_3O_4^c [48]. Но

NiO_2^c и Ni_2O_3^c диссоциируют до NiO^c на воздухе при 60 °C и 600 °C, соответственно. В чистом виде Ni_3O_4^c не синтезирован [48].

Температура плавления NiO^c составляет 1682 °C (1955 °C [49]), а кипения – 2730 °C [47]. Но выше 1230 °C отмечено начало диссоциации NiO^c на Ni^c и O_2 [46]. При этом в газовой фазе присутствует также NiO , но его доля достаточно мала [48].

Оксид NiO^c хорошо восстанавливается различными восстановителями: Al , C , H_2 , Mg и др. [46, 50]. Восстановление углеродом однозначно наблюдается при 630 °C [51], хотя в [47] приводятся гораздо более высокая температура восстановления – 1330 °C. С оксидами других металлов NiO^c образует двойные оксиды, например, шпинели [46].

Температура плавления металлического никеля составляет 1455 °C, а кипения – 2880 °C [48]. Никель образует с большим числом элементов ограниченные твердые растворы. Хотя в [52] не сообщается, что селен входит в число этих элементов, однако и предельные концентрации образования ограниченных твердых растворов также не указаны. Карбид никеля Ni_3C^c образуется при взаимодействии графита с расплавленным никелем [46], но, по данным [41], существует лишь в метастабильном виде.

Хлорид никеля возгоняется при 970 °C [46, 49]. При прокаливании в присутствии воздуха или кристаллизационной воды он окисляется до NiO^c [46]. Гидролиз хлорида никеля также приводит к образованию его оксида [47].

Таким образом, селен и никель при атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией наиболее вероятно могут присутствовать на ранней фазе стадии пиролиза в виде конденсированных оксидов. В случае наличия углерода происходит восстановление их оксидов до Se^c и Ni^c . При взаимодействии оксидов селена и никеля возможно образование селената никеля, а элементарного селена и металлического никеля – различных селенидов никеля. С учетом этих сведений без проведения многочисленных расчетов термохимических процессов для стадии сушки пробы уже можно достаточно просто задать исходный состав рассматриваемых термодинамических подсистем графитовой печи для стадии пиролиза и очертить круг индивидуальных соединений, потенциально возможных в равновесии.

4. Проведение расчетов

При моделировании состав исходных термодинамических подсистем различных зон был задан, согласно рекомендациям [37, 40] и прове-

денному выше анализу термохимического поведения соединений селена и никеля на стадии сушки и на ранней фазе стадии пиролиза. Так, например, для изучения термохимического поведения селена при отсутствии модификатора исходный состав в слое пробы для зоны А, не контактирующей с углеродом атомизатора, соответствует молярному соотношению (1 SeO₂ + 1 Ar), а имеющей контакт с углеродом зоны Б – (1 SeO₂ + 10 C + 1 Ar). Индивидуальное поведение химического модификатора на основе солей никеля рассмотрено также для подсистем зоны А (1 NiO + 1 Ar) и зоны Б (1 NiO + 10 C + 1 Ar).

При добавлении к селену химического модификатора исходные состав зоны А задавали следующим образом: (1 SeO₂ + n NiO + 1 Ar). Начальный состав зоны Б в этом случае определяется как (1 SeO₂ + n NiO + 10n C + 1 Ar). Здесь n соответствует исходному числу молей химического модификатора. В расчетах для прослеживания закономерностей влияния химического модификатора рассматривали большой диапазон значений n = 10⁰–10⁵ с шагом в один порядок величины. В случае установления перехода при какой-то температуре в газовую фазу некоторых основных составляющих, исходный состав термодинамической подсистемы для расчета при последующих температурах изменяли, с учетом потерь этих составляющих, как показано далее.

Расчеты выполнены с использованием программного комплекса HSC [53] и термодинамических функций конденсированных и газообразных индивидуальных веществ (табл. 2) (банк данных MAINDB.HSC, включающий дополнительно необходимые для данных расчетов термодинамические функции CSe₂^с, CSe, CSe₂, NiSeO₃^с, NiSe_{1,05}^с, NiSe_{1,14}^с, NiSe_{1,25}^с, NiSe_{1,43}^с, NiSe₂^с) с шагом по температуре 50 и 100 °С.

Для определения возможности образования различных типов конденсированных растворов первоначально расчеты равновесия проводили при условии, что каждое конденсированное вещество образует в рассматриваемом температурном интервале отдельную фазу. Затем, при учете образования идеальных конденсированных растворов, принимали, аналогично [36, 54], что в температурной области существования продуктов взаимодействия родственные по свойствам вещества образуют конденсированные растворы оксидного и металлического типа и вновь выполняли термодинамическое моделирование. На основании расчетов в качестве составляющих оксидного раствора взяты NiO^с, SeO₂^с и NiSeO₃^с, металлического – Ni^с, Se^с, Ni₃C^с и все возможные селениды никеля (табл. 2), то есть использованы их температурные зависимости приведенной энергии Гиббса в изученном интервале температур.

Таблица 2

Индивидуальные вещества и конденсированные растворы, учитываемые в расчетах

Газообразные вещества	Конденсированные вещества	Конденсированные растворы
Ar	-	-
C, C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CO, CO ₂ , C ₂ O, C ₃ O ₂ ,	C	-
Ni, NiO,	Ni, NiO, Ni ₃ C, NiCO ₃ ,	I - (NiO + NiSeO ₃ + SeO ₂ + SeO ₃), II - (Ni + NiSe _{1,05} + NiSe _{1,143} + NiSe _{1,25} + NiSe _{1,43} + NiSe ₂ + Se), III - (Ni + Ni ₃ C + NiSe _{1,05} + NiSe _{1,143} + NiSe _{1,25} + NiSe _{1,43} + NiSe ₂ + Se)
O, O ₂ , O ₃	-	-
Se, Se ₂ , Se ₃ , Se ₄ , Se ₅ , Se ₆ , Se ₇ , Se ₈ , SeO, SeO ₂ , CSe, CSe ₂	Se, SeO ₂ , SeO ₃ , CSe ₂ , NiSe _{1,05} , NiSe _{1,143} , NiSe _{1,25} , NiSe _{1,43} , NiSe ₂ , NiSeO ₃	-

В данной серии расчетов оценку эффективности действия химических модификаторов в каждой зоне вели по теоретическим (термодинамическим) температурам стадии пиролиза (T_{пт(А)} для зоны А и T_{пт(Б)} – для зоны Б) [39], соответствующих фиксированному расчетному уровню перехода определяемого элемента в газовую фазу электро-

термического атомизатора (потерь этого элемента) в равновесных условиях. В качестве такого уровня принят 1 % суммарного содержания селена в газовой фазе в виде различных индивидуальных веществ от его общего содержания в термодинамической подсистеме.

5. Результаты расчетов и их обсуждение

Конденсированный оксид никеля устойчив в верхней зоне А слоя пробы, не контактирующей с углеродом атомизатора, до температуры выше 1500 °С (рис. 1. а). При дальнейшем нагреве происходит значимая диссоциация NiO° до Ni° и отгонка из термодинамической подсистемы кис-

лорода. В зоне Б должно происходить восстановление NiO° углеродом до Ni° уже при достаточно низких равновесных температурах – до 200 °С (рис. 1. б). При взаимодействии металлического никеля с углеродом образование карбида никеля $\text{Ni}_3\text{C}^\circ$ возможно, но расчетная степень связывания никеля в карбид составляет менее 1 %.

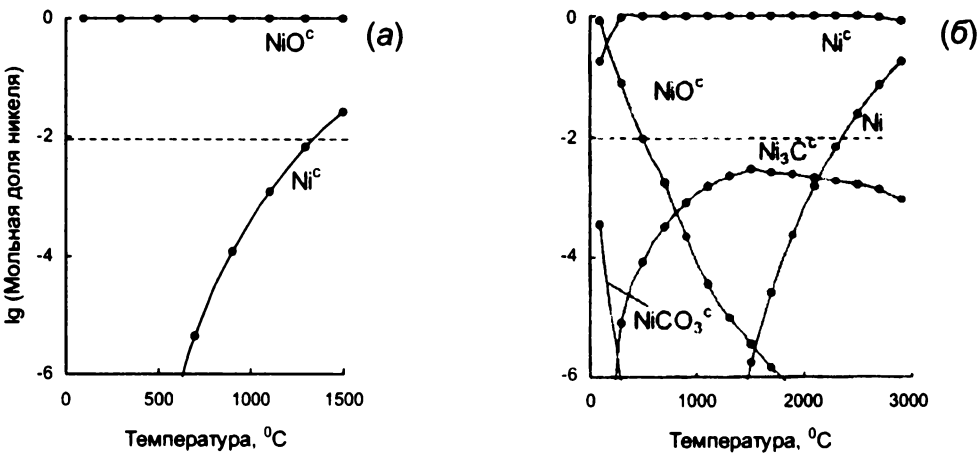


Рис.1. Изменение мольной доли никеля в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем (моль) зоны А (1 NiO + 1 Ar) – а и зоны Б (1 NiO + 10 C + 1 Ar) – б

Таким образом, теоретически смоделированное термохимическое поведение конденсированного оксида никеля соответствует обсужденным выше экспериментальным данным. В случае учета образования конденсированных растворов селена с химическим модификатором в зоне А нужно рассматривать возможность их возникновения на основе NiO° и Ni° . В зоне Б, контактирующей с углеродом атомизатора, вероятно низкотемпературное восстановление NiO° до Ni° , отгонка кислорода из подсистемы и образование конденсированного раствора на основе Ni° уже с самых низких температур стадии пиролиза.

В отсутствие химического модификатора в зоне пробы А, не контактирующей с поверхностью графитового атомизатора, селен существует до ~300 °С в виде SeO_2 . Низкотемпературные (до 260 °С) потери селена в виде газообразного SeO_2 определяют максимально возможную термодинамическую температуру стадии пиролиза для этой зоны $T_{\text{III(A)}}$ (рис. 2. а). На этом рисунке и последующих 1 % уровень перехода селена в газовую фазу (потерь селена) отмечен пунктирной линией. В зоне Б, контактирующей с углеродом атомизатора (рис. 2. б), с самых низких температур прогнозируется восстановление конденсированного

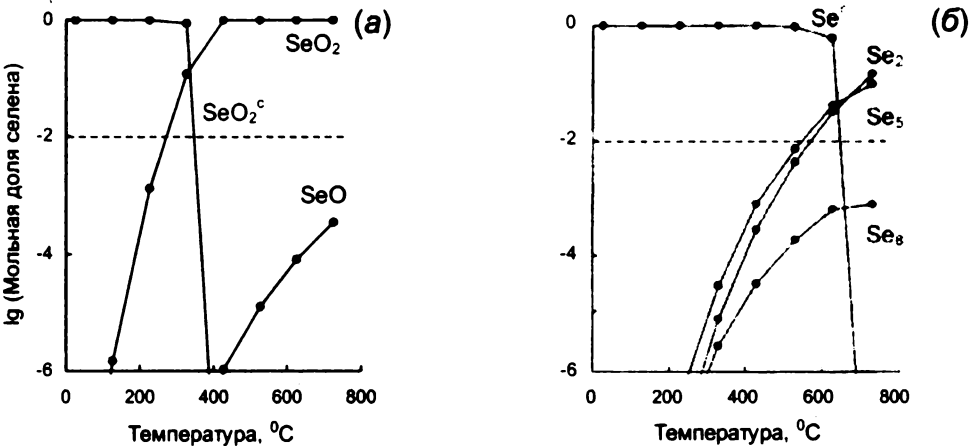


Рис.2. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем (моль) зоны А (1 SeO₂ + 1 Ar) – а и зоны Б (1 SeO₂ + 10 C + 1 Ar) – б

оксида селена до элементарного селена Se^c и значимые потери селена в виде различных газообразных форм Se_m должны наблюдаться при более высоких температурах зоны $T_{\text{пт(Б)}}$ – около 520°C .

Установленное термодинамическим моделированием термохимическое поведение селена соответствует экспериментальным литературным данным, рассмотренным выше. При обсуждении действия никелевого модификатора нужно обязательно рассматривать существование на стадии пиролиза конденсированных соединений SeO_2^c в зоне А и Se^c в зоне Б, а также вхождение этих индивидуальных веществ в состав соответствующих разбавленных конденсированных

растворов на основе никеля.

Полный состав учитываемых в расчете возможных конденсированных растворов приведен в табл.2.

При совместном введении в рассматриваемые термодинамические подсистемы оксидов селена и никеля за счет образования конденсированного раствора I (табл. 2) оксидного типа (обозначение конденсированного раствора и его составляющих – верхний индекс «с*») и NiSeO_3^{c*} , входящего в его состав – $(\text{NiO}^c + \text{NiSeO}_3^c + \text{SeO}_2^c + \text{SeO}_3^c)^{c*}$, в зоне А (рис. 3, а-в) происходит термостабилизация селена.

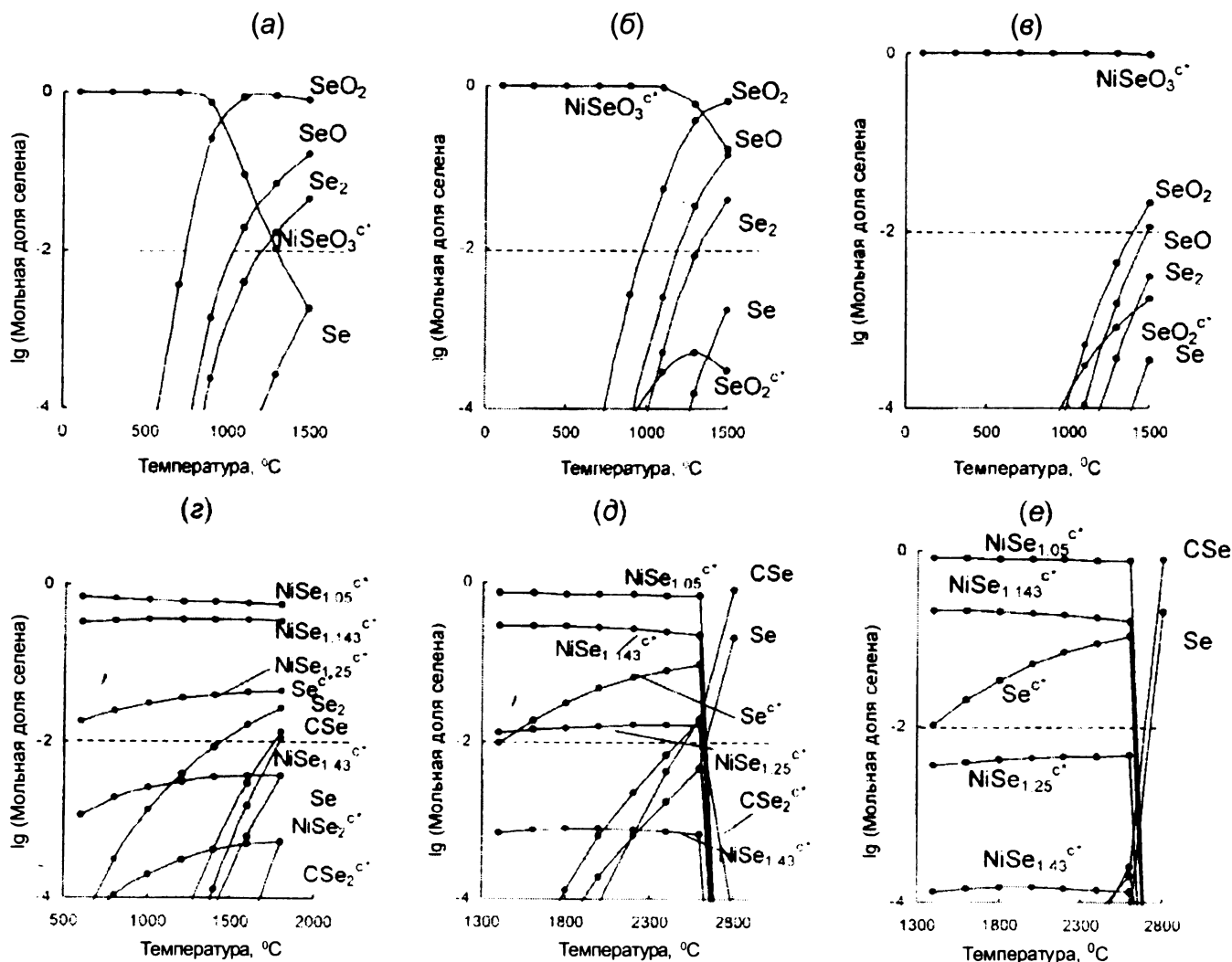


Рис.3. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ, входящих в состав конденсированных растворов оксидного и металлического типа (табл. 2), в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем (моль) зоны А ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ NiO} + 1 \text{ Ar}$) – (а-в) и зоны Б ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ NiO} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar}$) – (г-е). Значение n : а, г – 10^{-1} ; б, д – 10^{-3} ; в, е – 10^{-5}

Основным видом потерь селена остается SeO_2 . Ожидаемая термодинамическая температура стадии пиролиза селена в данной зоне $T_{\text{пт(А)}}$ повышается с увеличением молярного соотношения Ni/Se (рис.4, крив.3). Предельное значение дан-

ной температуры для этой зоны при молярном соотношении модификатор/определяемый элемент = $10^5/1$ должно составлять 1420°C . При более высокой температуре должна быть утеряна в газовую фазу часть селена, первоначально находив-

шаяся в зоне А. Содержание продуктов, входящих в состав конденсированного раствора металлического типа II - ($\text{Ni} + \text{NiSe}_{1.05} + \text{NiSe}_{1.143} + \text{NiSe}_{1.25} +$

$\text{NiSe}_{1.43} + \text{NiSe}_2 + \text{Se}$)* (табл. 2), прогнозируется незначительным даже при температуре 1500 °С.

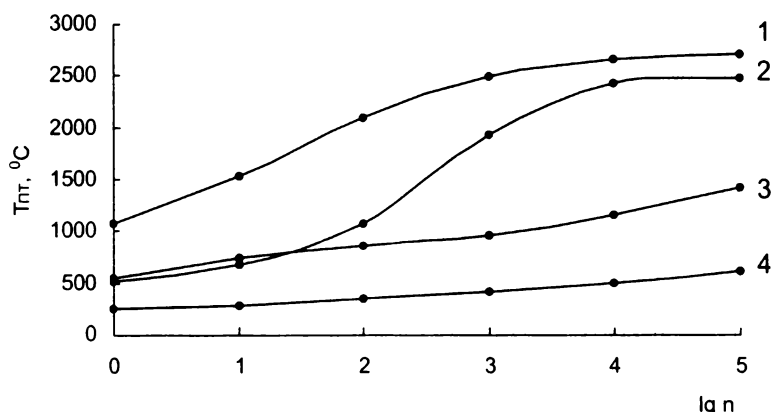


Рис.4. Изменение термодинамической температуры стадии пиролиза $T_{пт}$ в зависимости от логарифма молярного соотношения никеля и селена $n = \text{Ni}/\text{Se}$ для термодинамической подсистемы зоны Б ($1 \text{ SeO}_2 + 10 \text{ C} + 1 \text{ Ar}$) с учетом (крив. 1) и без учета (крив. 2) возможности образования селенидов никеля и подсистемы зоны А ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ NiO} + 1 \text{ Ar}$) с учетом (крив. 3) и без учета (крив. 4) возможности образования NiSeO_3 в составе конденсированных растворов металлического и оксидного типа соответственно

В зоне Б за счет присутствия углерода атомизатора, как показано выше (рис. 1 и 2), возможно восстановление до элементарного состояния никеля и селена при температурах ниже 200 °С и отгонка кислорода в виде CO . Поэтому расчеты при температуре выше 200 °С проводили для следующего исходного состава термодинамической подсистемы: ($1 \text{ Se} + n \text{ Ni} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar}$) с учетом возможности образования интерметаллических соединений Ni-Se и конденсированного раствора металлического типа III ($\text{Ni}^c + \text{Ni}_3\text{C}^c + \text{NiSe}_{1.05}^c + \text{NiSe}_{1.143}^c + \text{NiSe}_{1.25}^c + \text{NiSe}_{1.43}^c + \text{NiSe}_2^c + \text{Se}^c$)* (табл. 2).

Результаты расчетов показывают (рис. 3, г-е), что термостабилизация селена в этой зоне пробы (Б) за счет образования селенидов никеля, особенно $\text{NiSe}_{1.05}^c$ и $\text{NiSe}_{1.143}^c$, а также разбавленного конденсированного раствора III на основе металлического никеля возможна до гораздо более высоких температур, чем в зоне А (рис. 3, а-в). Ожидаемая термодинамическая температура стадии пиролиза $T_{пт(Б)}$ селена в зоне Б также повышается с увеличением молярного соотношения Ni/Se (рис. 4, крив. 1). При молярном соотношении Ni/Se = $10^5/1$ максимальная расчетная термодинамическая температура стабилизации селена $T_{пт(Б)}$ может достигать 2700 °С. Прогнозируемый вид потерь селена – Se_2 , Se и, в случае температур выше 2500 К, CSe .

Таким образом, согласно результатам теоретических расчетов, соли никеля можно достаточно успешно использовать в качестве химического

модификатора, но эффективность этого модификатора несколько ограничена из-за вероятной потери некоторой части селена в виде газообразных оксидов из верхней зоны пробы А, не контактирующей с углеродом атомизатора. Потеря части селена (согласно вышеуказанному допущению – половины) несколько ослабит аналитический сигнал. Однако оставшаяся часть селена в зоне Б термостабилизируется до очень высоких термодинамических температур (рис. 3 и 4).

Термодинамическое моделирование дает возможность также просто и быстро оценить вклад образования индивидуальных соединений и конденсированных растворов между селеном и никелем в эффективность термостабилизации селена. Используемая программа HSC [53] позволяет для этого исключать из расчетов отдельные индивидуальные вещества и варьировать состав конденсированных растворов.

Расчеты, проведенные для зоны А без учета образования NiSeO_3^c , показывают резкое понижение термодинамической температуры стадии пиролиза селена (рис. 4, крив. 4) – более чем в два раза (ср. с крив. 3) во всем рассмотренном диапазоне соотношений Ni/Se. Возникновение конденсированного раствора на основе оксида никеля в этом случае повышает термостабильность селена, по сравнению с вариантом отсутствия никелевого модификатора (рис. 2, а), но, даже при молярном соотношении Ni/Se = $10^5/1$, увеличение термодинамической температуры стадии пиролиза возможно только максимально на 350 °С.

Расчеты, проведенные для зоны Б без учета образования всех селенидов никеля (рис. 4, крив. 2), также показывают понижение расчетной температуры стадии пиролиза (ср. с крив. 1). Степень уменьшения термодинамической температуры стадии пиролиза в этом случае максимальна при соотношении $\text{Ni}/\text{Se} < 10^3/1$ и, по сравнению с вариантом присутствия в термодинамической подсистеме (и в конденсированном растворе) селенидов никеля (рис. 4, крив. 1), это снижение может быть практически двукратным. Однако при более высоких молярных соотношениях Ni/Se резкое различие в температурах стадии пиролиза этих двух расчетных режимов исчезает и при $\text{Ni}/\text{Se} = 10^5/1$ оно будет составлять только 10 %.

Следовательно, на основании результатов термодинамического моделирования можно сделать вывод, что основной вклад в эффективность действия никелевого модификатора по отношению к термостабилизации селена вносит образование селената никеля и разбавленного конденсированного раствора на основе металлического никеля.

Высокая эффективность действия никелевого модификатора по термостабилизации селена в зоне Б за счет восстанавливающего действия углерода (рис. 3, з-е рис. 4, крив. 1) позволяет предположить следующее. Если с помощью дополнительных термических операций и/или химических реагентов произвести полное низкотемпературное восстановление никеля и селена во всем слое пробы на поверхности графитовой печи до элементарного состояния, то поведение всего слоя пробы будет соответствовать термохимическому поведению зоны Б. Это должно быть более благоприятным для термостабилизации селена на стадии пиролиза в графитовой печи: можно избежать потери части селена в оксидной форме и повысить аналитический сигнал, достичь максимально высокой предельной термодинамической температуры стадии пиролиза - 2700°C (при $\text{Pd}/\text{Se} = 10^5/1$) (рис. 3 и 4).

Действительно, расчет для верхнего слоя пробы А в случае предварительного восстановления никеля и селена (термодинамическая подсистема: $1 \text{ Se} + n \text{ Ni} + 1 \text{ Ar}$) показывает (рис. 5, а-в) эффективную термостабилизацию селена до 2700°C за счет образования конденсированного раствора II и селенидов никеля (табл. 2). В нижнем слое пробы - зона Б, контактирующей с углеродом атомизатора, исходный состав термодинамической подсистемы - $(1 \text{ Se} + n \text{ Ni} + n \text{ C} + 1 \text{ Ar})$ и ее прогнозируемое термохимическое поведение

должны быть аналогичным рассмотренному выше (рис. 3, з-е). Следовательно в этом случае, согласно расчетам, должны достигаться эффективные возможности термостабилизации селена во всем слое пробы.

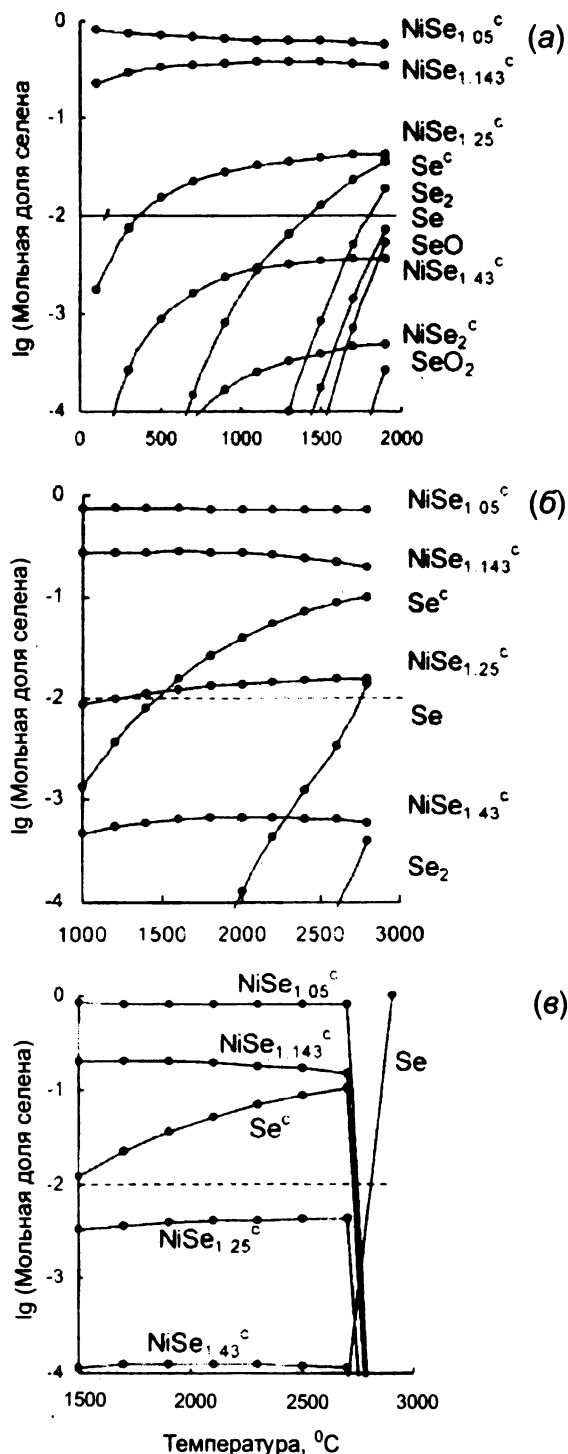


Рис.5. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем (моль) зоны А ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ Ni} + 1 \text{ Ar}$) при различных значениях n (а - 10; б - 10^3 ; в - 10^5) с учетом образования конденсированного раствора металлического типа.

Подобное термохимическое поведение селена должно прогнозироваться и для случая добавления порошкообразных углерода и металлического никеля к пробе, содержащей селен, так как исходные расчетные термодинамические подсистемы для зон А и Б должны быть аналогичными: $(1 \text{ SeO}_2 + n \text{ Ni} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar})$. Вследствие низкотемпературного восстановления оксида селена углеродом и отгонки CO, состав подсистемы $(1 \text{ Se} + n \text{ Ni} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar})$ и ее термохимическое поведение будет вновь соответствовать, уже рассмотренному выше (рис. 3, z-e). Таким образом и в этом случае, согласно расчетам, должны достигаться эффективные возможности термостабилизации селена во всем слое пробы.

Увеличение термодинамической температуры стадии пиролиза селена с ростом молярного соотношения модификатор/селен (рис. 4) может быть подтверждением экспериментальных фактов большей эффективности модификаторов с малой атомной массой [55]: при одинаковой массе модификаторов молярное содержание будет большим в случае модификатора с меньшей атомной массой.

Таким образом, используя значения предельных теоретических (термодинамических) температур стадии пиролиза $T_{\text{пр}}$ можно оценивать возможности никелевого химического модификатора. Однако теоретические значения термодинамических температур стадии пиролиза $T_{\text{пр}}$ соответствуют, как уже говорилось выше, равновесным условиям и не учитывают кинетики процессов, то есть скорости потерь элементов из конденсированного слоя пробы на поверхности графитового атомизатора. С увеличением температуры электротермического атомизатора скорости реакций диссоциации, карботермического восстановления и испарения, определяющие потери элементов в газовую фазу на стадии пиролиза, резко возрастают. Следовательно, в реальной неравновесной системе электротермического атомизатора при обычно фиксированных длительностях стадии пиролиза и в условиях продувки атомизатора аргоном, скорости потерь элемента в разных диапазонах температур будут существенно различны.

Для того, чтобы перейти от предельных теоретических (термодинамических) температур $T_{\text{пр}}$ стадии пиролиза к оценкам значений экспериментальных температур $T_{\text{п}}$, учитывающих скорость потерь элементов, воспользуемся соотношением, полученным в [39] для 1 % уровня потерь:

$$T_{\text{п}} = 0.45 T_{\text{пр}} + 283 \text{ (}^\circ\text{C)}. \quad (1)$$

Полученные значения $T_{\text{п}}$ показывают, что возможные предельные экспериментальные температуры стадии пиролиза для селена при соотношении модификатор/селен = 10^5 в случае модификатора из солей никеля или предварительно восстановленного никеля должны достигать 1500°C . Это достаточно близко к экспериментальным данным (табл. 1), учитывая, что при выводе линейности выражения (1) в [39] был получен коэффициент корреляции только 0.66. Одной из причин этого является использование для вывода зависимости (1) экспериментальных $T_{\text{п}}$ из девяти первоисточников, где разброс значений $T_{\text{п}}$ для отдельных элементов достигал 800°C .

6. Заключение

В качестве основного механизма действия химических модификаторов на основе никеля по термостабилизации селена на стадии пиролиза в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии принято образование индивидуальных соединений и разбавленных конденсированных растворов между аналитом и модификатором. Методом термодинамического моделирования с использованием зонной модели пробы в графитовой печи и учетом возможности образования селенатов и селенидов никеля, а также идеальных конденсированных растворов на основе оксида никеля и металлического никеля рассмотрено в широком диапазоне расчетных температур термохимическое поведение селена.

На основании только теоретических расчетов установлено, что:

- при взаимодействии с никелевым модификатором возможно образование конденсированных селената никеля NiSeO_3 , разнообразных селенидов никеля ($\text{NiSe}_{1.05}$, $\text{NiSe}_{1.143}$, $\text{NiSe}_{1.25}$, $\text{NiSe}_{1.43}$ и NiSe_2), а также разбавленных конденсированных растворов на основе оксида и металлического никеля, что может существенно повысить термическую устойчивость конденсированного оксида селена (в ограниченном диапазоне температур) и, особенно, элементарного селена на стадии пиролиза;

- основной вклад в эффективность действия никелевого модификатора по отношению к термостабилизации селена вносит образование селената никеля и разбавленного конденсированного раствора на основе металлического никеля.

- более эффективным приемом термостабилизации селена является предварительное восстановление никеля и селена до элементарного состояния по сравнению с вариантом введения в

качестве химического модификатора солей никеля:

- увеличение молярного соотношения модификатор/определяемый элемент существенно повышает температуру стадии пиролиза селена;

- результаты термодинамического моделирования действия никелевого модификатора на термостабилизацию селена удовлетворительно подтверждают экспериментальные данные. позволяют проводить теоретическое прогнозирование

и количественное сравнение эффективности действия данного неорганического модификатора с другими, дают возможность оценки уровня экспериментальной температуры стадии пиролиза;

- подтверждена работоспособность предложенной ранее равновесной зонной модели граничного слоя в графитовой печи для описания термохимических процессов в присутствии химических модификаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thompson D.D., Allen R.J. Rapid determination of selenium in nutritional supplements by flameless atomic absorption technique using a novel sample preparation // *Atomic Spectroscopy*. 1981. V.2, №2. P.53-58.
2. Analytical methods for graphite tube atomizers / Editor E. Rothery. Varian Australia Pty Ltd. 1988. 193 p.
3. Alexander J., Saeed K., Thomassen Y. Thermal stabilization of inorganic and organoselenium compounds to direct electrothermal atomic absorption spectrometry // *Anal. chim. acta*. 1980. V.120. P.377-382.
4. Milan Ihnat. Atomic absorption spectrometric determination of selenium with carbon furnace atomization // *Anal. chim. acta*. 1976. V.82, №2. P.293-309.
5. Esser P., Durnberger R. Determination of selenium with solid sampling and direct Zeeman-AAS. Part 2 // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1987. V.328, № 4-5. P.359-361.
6. Liong Yan-Zhong, Li Mi-Rao Zhu. Determination of selenium in seawater by Zeeman GFAAS using nickel plus NH_4NO_3 modifier // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V.357. P.112-116.
7. Hoenig M. Direct determination of selenium in blood and urine samples by platform furnace atomic absorption spectrometry. AA instrument at work AA-61. Varian, 1986. 4 p.
8. Perkin-Elmer Scientific Atomic Absorption Data Book. Perkin-Elmer, 1982. 139 p.
9. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
10. Reduction of background absorption in the measurement of cadmium, lead and selenium in whole blood using iridium-sputtered graphite tubes in electrothermal atomic absorption spectrometry / C.J.Rademeyer, B.Radziuk, N.Romanova, Y.Thomassen, P.Titarelli // *J. of analytical atomic spectrometry*. 1997. V.12, №1. P.81-84.
11. Fisher J.L. Rademeyer C.J. Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 1: selenium without modifiers // *Spectrochimica acta*. Part B. 1998. V.53. P.537-548.
12. Carabello E.A.H., Alvarado J.D., Dominguez J.R. Study of electrothermal atomization of selenium (IV) in transversely-heated graphite atomizers in the presence of nickel compounds as chemical modifiers // *Spectrochimica acta*. Part B. 1999. V.54. P.1593-1606. 112-13.
13. Ediger R.D. Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification // *Atom. absorpt. newsletter*. 1975. V.14, № 5. P.127-130.
14. Kirkbright G.F., Shan-Hsiao Chuan, Snook R.D. An evaluation of some matrix modification procedures for use in the determination of mercury and selenium by atomic absorption spectroscopy with a graphite tube electrothermal atomizer // *Atomic Spectroscopy*. 1980. V.1, № 4. P.85-89. 51-21.
15. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение селена в геологических материалах / Н.Л.Фишкова, И.И.Назаренко, В.А.Виленин, З.А.Петракова // *Ж. аналитической химии*. 1981. Т.34, № 1. С.115-120.
16. Whiteside P.J., Milner B.A. Pye Unicam atomic absorption data book. Cambridge: Pay Unicam Ltd., 1981. 72 p.
17. Muir M.K., Andersen T.N. Determination of selenium and tellurium at ultratrace levels in copper by flameless atomic absorption spectrometry // *Atomic Spectroscopy*. 1982. V.3, № 5. P.149-151.
18. Droessler M.S., Holcombe J. A. Mass spectral and atomic absorptions studies of selenium vaporization from a graphite surface // *Spectrochim. Acta*. Part B. 1987. V.42, № 8. P.981-984.
19. Atomic absorption data book.. Cambridge: Philips Scientific, 1988. 71 p.
20. Hoenig M., Van Hoeywegne P., De Kersabiu A. M. Plateformes et modificateurs en spectrometrie d'absorption atomique electrothermique: dans quelle mesure peuvent-ils rationaliser analyse des traces dans matrces complexes // *Analysis*. 1988. V.16, №1. P.18-26.
21. Etude critique du dosage et determination du selenium dans le serum par spectrometrie d'absorption atomique electrothermique (SAA-ET) / J. Moynier, E. Bourret, M. Fusselier, L. Baraet // *Analysis*. 1989. V.17, № 7. P.369-375.
22. Fuavau V.A., Furier B.E., Sneddun I. Direct determination of selenium in horse blood by graphite furnace atomic absorption spectroscopy // *Anal. lett*. 1989. V.22, №1. P.71-82.
23. Демидова М.Г., Торгов В.Г., Косолапов А.Д. Экст-

рационнo-атомно-абсорбционнoе определeниe сeлeнa в фoрмe сeлeнoргaничeскoгo сoeдинeниa с гeкcaнoм-1 в гpaфитoвoй пeчe // Ж. aнaлитичeскoй химии. 1989. Т.44, №7. С.1241-1245.

24. Хавезов И., Цалев Д. Безпaмъкoви мeтoди нa aтoмнo-абсорбционния aнaлиз. Сoфия: Унивeрситeтскo издaтeлствo «Св. Климeнт Oхридски», 1991. 148 с.

25. Comparison of the suitability of various atomic spectroscopic techniques for the determination of selenium in human whole blood / O.Mestek, M.Suchanek, Z.Vodickova, B.Zemanova, T.Zima. // J. of analyt. atomic spectrometry. 1997. V.12. P.85-89. 95-6.

26. Ермаченко Л. А., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. М.: ПАИМС, 1999. 219 с.

27. Direct electrothermal atomic absorption spectrometric analysis of biological samples and its application to the determination of selenium in human liver biopsy specimens / E. Aadland, J. Aaseth, B. Radziuk, K. Saeed, Y. Thomassen // Fresenius Z. Anal. Chem. 1987. V. 328, N. 4-5. P. 362-366.

28. Pohl B. The determination of As, Bi, Pb, Sb and Te in nickel alloys by atomic absorption spectroscopy. AA instrument at work AA-73. Varian, 1987. 6 p.

29. Stein V.B., Canelli E., Richards A.H. Determination of dissolved selenium in fresh and estuarine waters by flameless atomic absorption // Atomic Spectroscopy. 1980. V. 1, № 3. P. 61-65.

30. Lewis S. A., Hardison N. W., Veilon C. Comparison of isotope dilution mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction for determination of plasma selenium // Analytical chemistry. 1986. V.58, N.6. P.1272-1273.

31. Volynsky A.B., Krivan V., Tikhomirov S.V. A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace // Spectrochimica acta. Part B. 1996. V.51. P.1253-1261.

32. Bulska E., Pyrzynska K. Comparison of chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica acta. Part B. 1997. V.52. P.1283-1291.

33. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Н. Ф. Бейзель, Ф. И. Дааман, Г. Р. Фукс-Поль, И. Г. Юделевич // Ж. аналитической химии. 1993. Т. 48, № 8. С. 1254-1279.

34. Droessler M.S., Holcombe J. A. The vaporization of selenium and nickel following solution deposition on a graphite surface // Abstr. pap. Pittsburgh conf. and Expos. anal. chem. and appl. spectosc. Atlantic City, March 9-13, 1989. Pittsburgh, 1987. P. 418.

35. Styris D.I. Elucidating atomization mechanisms by

simultaneous mass spectrometry and atomic absorption spectrometry // Fresenius Z. Anal. Chem. 1986. V.323, N. 7. P.710-715.

36. Ватолин Н. А., Моисеев Г. Н., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.

37. Пупышев А. А., Музгин В. Н. Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Ж. аналитической химии. 1993. Т.48, № 5. С. 774-794.

38. Пупышев А. А., Музгин В. Н. Термодинамическое моделирование процессов в электротермических атомизаторах // Заводская лаборатория. 1989. Т. 55, № 9. С. 27-37.

39. Пупышев А. А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб // Ж. аналитической химии. 2000. Т. 55, № 8. С.790-798.

40. Пупышев А.А., Ободрелова С.А. Термохимическое поведение селена в графитовой печи на стадии пиролиза в присутствии палладиевого и магниевого химических модификаторов // Аналитика и контроль. 2000.Т.4, N. 5. С. 412-436.

41. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Справочник. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.

42. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London: Butterworths, 1974. 845 p.

43. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.

44. Barin I., Knacke O., Kubascevski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Berlin and New-York: Springer-Verlag, 1977. 950 p.

45. Yokokawa Harumi. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. National chemical laboratory for industry. 1988. V.83, Spec. Issue. P.27-121.

46. Химическая энциклопедия. Т.1-5. М.: Большая российская энциклопедия, 1988-1998.

47. Sturgeon R. E., Chakrabarti C. L. Recent advances in electrothermal atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry // Progress in analytical atomic spectroscopy. 1978. V. 1, N.1-2. P. 5-199.

48. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 342 с.

49. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В.Василькова, В.П.Чечев. Л.: Химия, 1983. 390 с.

50. Физико-химические свойства оксидов. Справочник / Г. В. Самсонов, Т. Г. Буланкова, А. Л. Бурыкина, Т. Н. Знатокова и др. М.: Металлургия, 1969. 456 с.

51. Пупышев А.А., Нагдаев В.К. Атомизация нитратов железа, никеля, кобальта, марганца и кальция на поверхности графитовых атомизаторов // Ж. прикладной спектроскопии. 1980. Т. 33, N.2. С.227-232.
52. Металлохимические свойства элементов периодической системы. Монография-справочник / И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева, Л. И. Прекина, Р. С. Полякова. М.: Наука, 1966. 351 с.
53. HSC Chemistry for Windows. Version 1.10. Outokumpu research, Finland, 1993.
54. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Термодинамическое моделирование диаграмм состав – температура систем $\text{CuO} + \text{O}_2(\text{Ar})$ при 1400-3000 К и характеристики фазовых превращений оксидов // Ж. физической химии. 1998. Т. 72, № 10. С. 1751-1754.
55. A solid solution theory for matrix modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / P.B. Mandjukov, S.L. Tsakovski, V.B. Simeonov, J.A. Strattis // Spectrochimica acta. Part B. 1995. V.50. P.1733-1746.

* * * * *

ООО «КОРТЭК» более 12 лет разрабатывает и производит аналитическую аппаратуру, предназначенную для контроля состояния окружающей среды и технологических сред.

Направление фирмы – разработка и производство высокоточных приборов для элементного анализа методом атомной абсорбции различных объектов, в том числе, природной и питьевой воды, почвы, воздуха, продуктов питания, минерального сырья, сплавов и т. д.

Оборудование, выпускаемое фирмой обеспечивает определение элементов в диапазоне концентрацией от 0,01мкг/л до 100 мг/л в сложных пробах различного происхождения.

«КОРТЭК» разрабатывает и выпускает спектральные лампы с полым катодом типа ЛТ-6М на 60 химических элементов (включая легколетучие).

Фирма обеспечивает внедрение приборов на объектах, гарантийное и сервисное обслуживание приборов.

Россия, 119361, г. Москва, ул. Озерная, 46

Тел.: (095) 437-33-66

Факс.: (095) 437-29-77

E-mail: sale@cortec.ru